

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2004-175609

(43)Date of publication of application : 24.06.2004

(51)Int.Cl.

C01G 51/00

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 2002-342578

(71)Applicant : IND TECHNOL RES INST

(22)Date of filing : 26.11.2002

(72)Inventor : RI NICHIKI  
RIN SHUNJIN  
KYO TETSUGEN**(54) LITHIUM COBALTATE USED FOR POSITIVE ELECTRODE OF LITHIUM ION BATTERY,  
ITS MANUFACTURING PROCESS AND LITHIUM ION BATTERY**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a lithium ion battery which shows a high charging voltage and an excellent cycle characteristic and realizes high capacity and long service life.**SOLUTION:** Modified lithium cobaltate contains MO<sub>x</sub> (wherein M is zirconium, titanium, boron, aluminum or gallium; and x is 2 when M is zirconium or titanium, and x is 3/2 when M is boron, aluminum or gallium) deposited onto the surface of a lithium cobaltate particle. The lithium ion battery uses this as a positive electrode active material. The modified lithium cobaltate is obtained through a manufacturing process employing an extremely simple treatment wherein the lithium cobaltate particle is soaked into an aqueous solution and subsequently baked.**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 26.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-175609

(P2004-175609A)

(43) 公開日 平成16年6月24日 (2004.6.24)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

C O 1 G 51/00

C O 1 G 51/00

A

4 G 0 4 8

H O 1 M 4/02

H O 1 M 4/02

C

5 H 0 2 9

H O 1 M 4/58

H O 1 M 4/58

5 H 0 5 0

H O 1 M 10/40

H O 1 M 10/40

Z

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-342578 (P2002-342578)

(22) 出願日 平成14年11月26日 (2002.11.26)

(71) 出願人 390023582

財団法人工業技術研究院

台湾新竹縣竹東鎮中興路四段195號

(74) 代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄

(74) 代理人 100102912

弁理士 野上 敦

(74) 代理人 100110995

弁理士 奈良 泰男

(74) 代理人 100111464

弁理士 齋藤 悦子

(74) 代理人 100114649

弁理士 宇谷 勝幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電池の正極に用いるコバルト酸リチウム、その製造方法およびリチウムイオン電池

(57) 【要約】

【課題】 高い充電電圧および優れたサイクル特性を示し、高容量化、長寿命化が図れるリチウムイオン電池を提供する。

【解決手段】 コバルト酸リチウム粒子および該粒子の表面上に付着した $MO_x$  (Mはジルコニウム、チタン、ホウ素、アルミニウムまたはガリウムであり、Mがジルコニウムまたはチタンの場合xは2であり、Mがホウ素、アルミニウムまたはガリウムの場合xは $3/2$ である。

)を含む改変コバルト酸リチウム、および、これを正極活物質として利用したリチウムイオン電池である。また、本発明の製造方法によれば、コバルト酸リチウム粒子を水溶液に含浸した後に焼成するという極めて簡便な処理によって、上記の改変コバルト酸リチウムを得ることができる。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

コバルト酸リチウム粒子および該粒子の表面上に付着した $MO_x$ （Mはジルコニウム、チタン、ホウ素、アルミニウムまたはガリウムであり、Mがジルコニウムまたはチタンの場合xは2であり、Mがホウ素、アルミニウムまたはガリウムの場合xは3/2である。）を含む、改変コバルト酸リチウム。

## 【請求項2】

該 $MO_x$ は、改変コバルト酸リチウムに対して0.5～15質量%含む、請求項1に記載の改変コバルト酸リチウム。

## 【請求項3】

該 $MO_x$ が $ZrO_2$ または $B_2O_3$ である、請求項1に記載の改変コバルト酸リチウム。

## 【請求項4】

コバルト酸リチウム粒子を、ジルコニウム、チタン、ホウ素、アルミニウムまたはガリウムのイオンを含有する水溶液に含浸し、生じた含浸コバルト酸リチウム粒子を焼成することを含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の改変コバルト酸リチウムの製造方法。

## 【請求項5】

該コバルト酸リチウム粒子を $ZrO(NO_3)_2$ 水溶液またはホウ酸水溶液に含浸する、請求項4に記載の製造方法。

## 【請求項6】

焼成は400～800℃で1～5時間行われる、請求項4または5のいずれか1項に記載の製造方法。

## 【請求項7】

焼成は600℃で3時間行われる、請求項6に記載の製造方法。

## 【請求項8】

含浸により生じた粒子を焼成前に乾燥させることをさらに含む、請求項6または7のいずれか1項に記載の製造方法。

## 【請求項9】

請求項1～3のいずれか1項に記載の改変コバルト酸リチウムを含む正極を有するリチウムイオン電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、層状岩塩型（ $\alpha-NaFeO_2$ 型）の構造を有するコバルト酸リチウム（ $LiCoO_2$ ）および、該コバルト酸リチウムを含む正極を有するリチウムイオン電池に関する。本発明はさらに、上記のコバルト酸リチウムの製造方法にも関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

現在、携帯電話、ノートパソコンなどのポータブルタイプの電子・電気機器の小型化およびコードレス化に伴

て、それらの駆動電源として、リチウムイオン電池が、その傑出した高電圧および高エネルギー密度の故に、既に実用化され、広く普及するに至っている。一方、自動車の分野においても、大気汚染や二酸化炭素の増加等の環境問題により、電気自動車の早期実用化が望まれており、この電気自動車用電源として、リチウムイオン電池を用いることも検討されている。

## 【0003】

六方晶系の層状結晶構造をもつ遷移金属酸化物は、適当なサイズの金属イオンを結晶の格子サイトおよび／または格子間に導入できることが知られている。特にリチウム層間化合物は、特定の電位差のもとでリチウムイオンを結晶格子サイトおよび／または格子間に導入し、再びこれを取り出すことができることから、リチウム複合酸化物がリチウムイオン電池の正極活物質として利用されている。

## 【0004】

また、4V級の電圧をもつ高エネルギー型のリチウムイオン電池に有用な正極材料としては、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム（ $LiMnO_2$ ）、およびニッケル酸リチウム（ $LiNiO_2$ ）等が一般的に知られているが、中でもコバルト酸リチウムは高電圧と高容量を有する点で有利である。

## 【0005】

しかし、コバルト酸リチウムをリチウムイオン電池の正極活物質として用いたとしても、炭素質材料を負極活物質として、4.2V以上の充電電圧で充放電を繰り返すと、容量が著しく低下したり、また、電解液の分解に伴って電池内圧力が上昇し、液漏れあるいは安全弁の開裂を招くため、これを防止するために高価で厳重な電圧制御電子回路が必要であり、電子機器電源として割高となるという問題があった。

## 【0006】

上記の問題を解決するために、コバルト酸リチウムのコバルト原子を微量の鉄およびマンガン原子によって置換した変性コバルト酸リチウムが知られている（例えば、特許文献1参照。）。しかしながら、その製造過程は複雑であり、長期にわたる充放電サイクル特性の改善効果は明らかではなかった。

## 【0007】

さらに、コバルト酸リチウムは、通常コバルト酸（ $Co_3O_4$ ）および炭酸リチウム（ $Li_2CO_3$ ）との混合物を大気中、700～900℃で焼成することにより製造されているが、この高温での焼成による高い製造コストを下げるための一つの試みとしては、より低温で材料創製を行うことがあげられる。しかしながら、例えば、400℃付近で合成した試料を正極材料とした場合のリチウムイオン電池の作動電圧は、3.5V程度であり、850℃で合成した正極材料を使用する場合（3.8～4V程度）に比べて低くなるので、リチウムイオン電池

にそのまま用いる場合には、電池の性能低下が問題となっていた。

【0008】

上記の課題を解決するため、105～300℃という極めて低温で層状岩塩型構造を有するコバルト酸リチウムを製造する、水熱酸化(hydrothermal oxidation)法が知られている(例えば、特許文献2参照)。しかしながら、水熱酸化過程は比較的複雑であり、それによる充放電サイクル特性の改善も十分ではなかった。

【0009】

【特許文献1】

特開2002-37630号公報

【特許文献2】

米国特許第6,399,041号明細書

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

このような現状のもと、リチウムイオン電池の正極として用いた場合に電池の充電電圧を増加させ、充放電サイクル特性も良好であり、それにより長寿命が期待できるような層状岩塩型構造を有する改変コバルト酸リチウムの開発が望まれている。また、より簡便な処理により上記のコバルト酸リチウムを低コストで製造する方法も望まれている。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、ここで、コバルト酸リチウム粒子および該粒子の表面上に形成したコバルト以外の元素の酸化物を含む改変コバルト酸リチウムをリチウムイオン電池の正極活物質として用いることで、充電電圧を4.4Vまで増加させることができ、かつ、放電容量も良好に維持できることを見出し、本発明を完成させるに至った。また、該元素のイオンを含む水溶液にコバルト酸リチウム粒子を含浸し、その後焼成するという極めて簡便な処理により、本発明の改変コバルト酸リチウムを得ることができることを見出し、本発明を完成させた。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0013】

本発明の第一は、コバルト酸リチウム粒子および該粒子の表面上に付着した $MO_x$ (Mはジルコニウム、チタン、ホウ素、アルミニウムまたはガリウムであり、Mがジルコニウムまたはチタンの場合xは2であり、Mがホウ素、アルミニウムまたはガリウムの場合xは3/2である。)を含む、改変コバルト酸リチウムである。

【0014】

本発明の改変コバルト酸リチウムをリチウムイオン電池の正極活物質として用いることで、充電電圧を4.4Vまで増加させることができ、かつ、放電容量も良好に維

持できる。

【0015】

従来のコバルト酸リチウムでは、炭素質材料を負極活物質として、リチウム金属極に対して4.2V以上の充電電圧で充放電を繰り返すと、充放電サイクル特性が著しく悪化したり、また、電解液の分解に伴って電池内圧力が上昇し、液漏れあるいは安全弁の開裂を招くため、これを防止するために高価で厳重な電圧制御電子回路が必要であり、電池の小型化、軽量化を図れる一方で、電源コストが高いことが欠点であった。

【0016】

本発明の改変コバルト酸リチウムによれば、リチウム金属極に対して4.4Vの電圧で充電を繰り返しても、安定した放電容量を得ることができ、しかも、従来のコバルト酸リチウムでは到達できなかった高容量を達成することができる。例えば、従来のコバルト酸リチウムの放電容量は4.3V充電で $\sim 150\text{mAh/g}$ 程度であるのに対し、本発明のコバルト酸リチウムでは4.4Vの充電が可能となり、放電容量は $170\text{mAh/g}$ 以上となる。

【0017】

本発明において、「 $MO_x$ 」とは、ジルコニウム、チタン、ホウ素、アルミニウムまたはガリウムの酸化物をいい、より具体的には酸化ジルコニウム( $ZrO_2$ )、酸化チタン( $TiO_2$ )、酸化ホウ素( $B_2O_3$ )、酸化アルミニウム( $Al_2O_3$ )または酸化ガリウム( $Ga_2O_3$ )をいう。

【0018】

本発明の改変コバルト酸リチウムは、コバルト酸リチウム粒子を含み、該粒子の表面上に、上記の $MO_x$ が付着していることを特徴とする。

【0019】

本発明のコバルト酸リチウム粒子、および該コバルト酸リチウム粒子に付着した $MO_x$ については、それらの粒子径は特に限定されず、どのような大きさのものであってもよいが、コバルト酸リチウム粒子については、粒子径0.01～50 $\mu\text{m}$ のものが好ましく、1～20 $\mu\text{m}$ のものが特に好ましい。また、該コバルト酸リチウム粒子に付着した $MO_x$ については、粒子径0.01～50 $\mu\text{m}$ のものが好ましく、1～20 $\mu\text{m}$ のものが特に好ましい。

【0020】

本発明において、 $MO_x$ は、コバルト酸リチウムに対してどのような質量比であっても構わないが、最終的な改変コバルト酸リチウムに対して $MO_x$ が0.5～15質量%含まれることが好ましく、1～5質量%含まれることがより好ましく、約1質量%含まれることが特に好ましい。 $MO_x$ 量が0.5質量%未満では改変コバルト酸リチウムは実質的に変化せず、これに対して、正極に使用される改変コバルト酸リチウムが15質量%超の $MO$

$x$ を含有すると、このような改変コバルト酸リチウムを正極活物質に用いたリチウムイオン電池の性能が悪影響を受けてしまうためである。また、本発明の改変コバルト酸リチウム中には $MO_x$ の付着したコバルト酸リチウム粒子および $MO_x$ の付着していないコバルト酸リチウム粒子が含まれてもよく、また、本発明の改変コバルト酸リチウムの組成はこれらに限定されず、その他不可避免の不純物等を含んでいてもよい。

#### 【0021】

さらに、本発明の最も好ましい形態は、 $MO_x$ として $ZrO_2$ または $B_2O_3$ を用いるものである。これを用いた改変コバルト酸リチウムをリチウムイオン電池の正極活物質として利用することで、充電電圧を4.4Vまで上昇させることができ、充放電サイクル特性を改善することができる。

#### 【0022】

本発明の第二は、コバルト酸リチウム粒子を、ジルコニウム、チタン、ホウ素、アルミニウムまたはガリウムのイオンを含有する水溶液に含浸し、生じた含浸コバルト酸リチウム粒子を焼成することを含む、本発明の改変コバルト酸リチウムの製造方法である。

#### 【0023】

本発明の製造方法によれば、リチウムイオン電池の正極活物質として有用な、本発明の改変コバルト酸リチウムを極めて簡便に製造することができる。

#### 【0024】

従来、より充放電サイクル特性等の性能に優れた正極活物質を提供すべく、コバルト酸リチウムに対して様々なアプローチがなされてきた。例えば、コバルト以外の遷移金属と混合し、焼成することで複合酸化物を得る方法や、水熱酸化法により低温でコバルト酸リチウムを製造する方法などである。しかし、これらの方法ではいずれも、最終的な充電電圧や充放電サイクル特性等の性能の著しい改善は見られず、また、方法自体も概して複雑なものであった。

#### 【0025】

本発明の製造方法によれば、コバルト酸リチウム粒子を、ジルコニウム、チタン、ホウ素、アルミニウムまたはガリウムのイオン（以下、「Mイオン」とも称する）を含有する水溶液に含浸し、生じた含浸コバルト酸リチウム粒子を焼成するという極めて簡便な方法により、充放電サイクル特性等の性能に優れた正極活物質として使用可能な、本発明の改変コバルト酸リチウムを製造することができる。焼成により上記の元素が酸化されて生じた $MO_x$ が、コバルト酸リチウム粒子の表面上に形成することによると考えられる。

#### 【0026】

本発明において、コバルト酸リチウムについては特に限定されるものではなく、通常知られている方法により製造し、または市販のものを購入し用いることができる。

コバルト酸リチウムの調製方法は一般によく知られており、例えば炭酸リチウム( $Li_2CO_3$ )およびコバルト酸( $Co_3O_4$ )の粒子を混合し、生じた混合物を600~900℃で5~25時間、好ましくは800℃で10時間焼成することによりコバルト酸リチウムを製造する。

#### 【0027】

また、含浸に用いる水溶液の形態としては、焼成後にコバルト酸リチウムの表面に $MO_x$ が付着できるものであれば特に限定されず、適当な形態のジルコニウム、チタン、ホウ素、アルミニウムまたはガリウムを含む水溶液を用いることができる。これらの金属（ホウ素を含む）の形態としては例えば、ジルコニウム、チタン、ホウ素、アルミニウムまたはガリウムのオキシ硝酸塩、硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩、炭酸塩、水酸化物あるいは酸などがあげられる。本発明の改変コバルト酸リチウムの最も好ましい形態は $MO_x$ として $ZrO_2$ または $B_2O_3$ を用いるものであることから、Mイオンがジルコニウムイオンまたはホウ素イオンであることがより好ましく、Mイオンを含む水溶液としては例えば、 $ZrO(NO_3)_2$ 水溶液、 $ZrCO_4 \cdot ZrO_2 \cdot 8H_2O$ 水溶液、 $Zr(SO_4)_2$ 水溶液または $H_3BO_3$ 水溶液などを用いるのがより好ましく、中でも $ZrO(NO_3)_2$ 水溶液または $H_3BO_3$ 水溶液を用いるのが最も好ましい。Mイオン水溶液の濃度としては、特に限定されないが、含浸工程において溶液の体積を小さくできることから、飽和溶液が好ましい。また本発明において、Mイオンの水溶液中における形態としては、M元素単体からなるイオンのみならず、他の元素と結合しているイオンの状態、例えばホウ素でいえば $B(OH)_4^-$ など、も含む。

#### 【0028】

本発明の製造方法において、コバルト酸リチウムをMイオン水溶液に含浸する際の、コバルト酸リチウムとMイオン水溶液との質量比は、特に限定されるものではなく、製造しようとする改変コバルト酸リチウムの組成に応じた質量比とすればよい。含浸時間については、含浸が充分に行われる時間であればよく、また、含浸温度についても特に限定はされない。

#### 【0029】

また、本発明の製造方法は、含浸により生じた粒子を焼成することを含む。この工程において、焼成温度および焼成時間は、焼成に適当な範囲で適宜決定することができるが、好ましくは400~800℃で1~5時間、特に好ましくは600℃で3時間行われる。また焼成は酸素気流下または大気中にて行ってもよい。また、含浸により生じた粒子をそのまま焼成してもよいが、混合物中の水分を除去するために、該粒子を焼成前に乾燥させることが好ましい。ここで乾燥は、通常知られている方法により行うことができ、例えばオープン内加熱、熱風乾

7  
 燥などを単独または組み合わせて使用できる。また、乾燥の際には、酸素または空気などの雰囲気下で行うことが好ましい。

【0030】

このようにして得られた改変コバルト酸リチウムは、必要に応じて粉碎してもよい。

【0031】

上記の方法により製造した改変コバルト酸リチウムを正極活物質として使用し、負極としてリチウム金属を使用してリチウムイオン電池を作製した場合は、後述するように、充放電電圧が3.0～4.4Vで初期放電容量が170mAh/g以上、充放電100サイクル目における放電容量が初期値の80%以上であり、本発明の製造方法によれば、極めて優れた特性を有するリチウムイオン電池を得ることができる。

【0032】

本発明の第三は、本発明の改変コバルト酸リチウムを含む正極を有するリチウムイオン電池である。

【0033】

本発明の改変コバルト酸リチウムを正極に利用することで、優れた特性をもつリチウムイオン電池を得ることができる。

【0034】

上述したように、本発明のリチウムイオン電池は、正極活物質に本発明の改変コバルト酸リチウムを用いることを特徴とするものであり、他の成分（例えば負極活物質、電解質等）は、従来公知のものと同様のものが使用できる。

【0035】

コバルト酸リチウムの正極活物質としての性能については、通常知られた方法を用いてリチウムイオン電池を作製し、適当な電位範囲において定電流で充放電して、その電気容量を測定することにより評価することができる。また、充放電を繰り返すことによる電気容量の変化から、そのサイクル特性の良否を判断することができる。

【0036】

本発明のリチウムイオン電池において、繰り返し充放電の好ましい使用電圧範囲は、3.0～4.4Vの範囲であるが、セルあたり4.2または4.1Vまでの上限電圧で制御される従来の充電器により充電し使用することもできる。

【0037】

本発明のリチウムイオン電池は、例えば、ノートパソコン、携帯電話、コードレスフォン子機、ビデオムービー、液晶テレビ、電気シェーバー、携帯ラジオ、ヘッドホンステレオ、バックアップ電源およびメモリーカード等の電子機器、ペースメーカー、補聴器等の医療機器、並びに自動車等に使用することもできる。

【0038】

【実施例】

以下実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0039】

比較例1：非改変 $\text{LiCoO}_2$

3.879gの炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、SQM Co. 製、純度99%)、および8.026gのコバルト酸( $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、THE HALL CHEMICAL CO. 製、純度99%)をミルボール中で30分間混合し、該混合物をるつぽに入れオープン中800℃で10時間焼成した。次いで焼成産物を通常知られている方法により粉碎し、400メッシュのふるいを通過する粒子径を有するコバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )粒子を得た。

【0040】

実施例1： $\text{LiCoO}_2-\text{ZrO}_2$

比較例1で作製したコバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )の、90%が $17\mu\text{m}$ より小さい粒子径分布を有する粒子を、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (分子量231.23、ALDRICH, Inc. 製)を0.1g含有する水溶液20mL中に含浸した。その混合物を110℃で乾燥し、次いで乾燥した混合物を600℃で3時間焼成した。焼成生成物はリチウムイオン電池の正極の原料とするために通常知られている方法により粉碎した。

【0041】

図1は改変前のコバルト酸リチウム粒子を走査型電子顕微鏡で撮影した写真を示している。図1からわかるように、改変前のコバルト酸リチウム粒子はほぼ平らな表面を有している。さらに、図2に示すように、改変前のコバルト酸リチウム粒子は、エネルギー散逸スペクトルにおいて、酸素およびコバルトにのみピークを示す。

【0042】

図3は改変後のコバルト酸リチウム粒子を走査型電子顕微鏡で撮影した写真を示している。図3からわかる通り、改変後のコバルト酸リチウム粒子の表面には物質が付着している。さらに、図4に示すように、改変後のコバルト酸リチウム粒子は、エネルギー散逸スペクトルにおいて、酸素およびコバルトのピークに加え、ジルコニウムにもピークを示す。このことから、改変後のコバルト酸リチウム粒子の表面には $\text{ZrO}_2$ が付着していると考えられる。

【0043】

実施例2： $\text{LiCoO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$

$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の代わりにホウ酸粉末( $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、分子量61.83、ALDRICH, Inc. 製)を用いたこと以外は実施例1と同様の方法を用いて改変コバルト酸リチウムを作製し、粉碎した。

【0044】

## 試験例1:

実施例1および2で得られた改変コバルト酸リチウム、比較例1で得られた非改変コバルト酸リチウム、並びに市販のコバルト酸リチウム(Nippon Chemical Industrial Co. 製)を正極として、金属リチウムを負極として、および、エチレンカーボネートおよびジメチルカーボネートを含む混合溶媒中の1M  $\text{LiPF}_6$  溶液を電解液として用いて、3種の2032型ボタンリチウムイオン電池を作製した。

## 【0045】

これらの電池について、0.2Cの充放電速度(電流密度28mA/g)における充放電特性を測定した。市販のコバルト酸リチウムからなる正極を有するリチウムイオン電池は、3~4.4Vで充放電を行った場合、3~4.2Vで行った場合と比較して、20%電池寿命が延長した。しかしながら、図5の曲線(c)で示されるように、充放電が約70サイクル経過した後は、該リチウムイオン電池の放電容量は当初の放電容量の80%未満にまで低下した。また、図5の曲線(d)で示されるように、比較例1の非改変コバルト酸リチウムからなる正極を有するリチウムイオン電池は、30サイクル未満において当初の放電容量の半分以上にまで低下した。同様の試験条件(3~4.4Vの間で充放電)における、本発明の改変コバルト酸リチウム- $\text{MO}_x$ からなる正極を有するリチウムイオン電池の性能を図5の曲線(a)および(b)に示した。Mがホウ素の場合、曲線(a)で示されるように、充放電が100サイクルを経過後も、その放電容量は当初の値の90%以上のレベルを維持した。また、Mがジルコニウムの場合、曲線(b)で示されるように、当初の放電容量の80%以上のレベルを

維持した。

## 【0046】

## 【発明の効果】

本発明の改変コバルト酸リチウムを正極活物質として用いることで、4.4Vという高い充電電圧および優れたサイクル特性を示し、高容量化、長寿命化を図れるリチウムイオン電池を得ることができる。また本発明の製造方法によれば、リチウムイオン電池の正極材料に好適な本発明の改変コバルト酸リチウムを、極めて簡便な処理

10 によって得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】コバルト酸リチウム粒子を走査型電子顕微鏡で撮影した写真を示した図である。

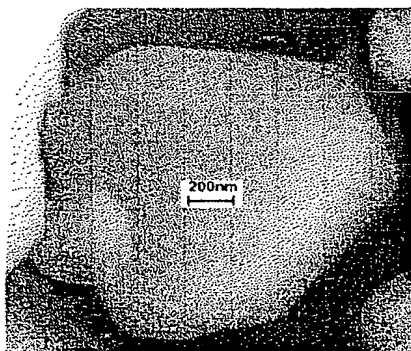
【図2】コバルト酸リチウム粒子のエネルギー散逸スペクトルを示した図である。

【図3】実施例1で作製した改変コバルト酸リチウム粒子を走査型電子顕微鏡で撮影した写真を示した図である。

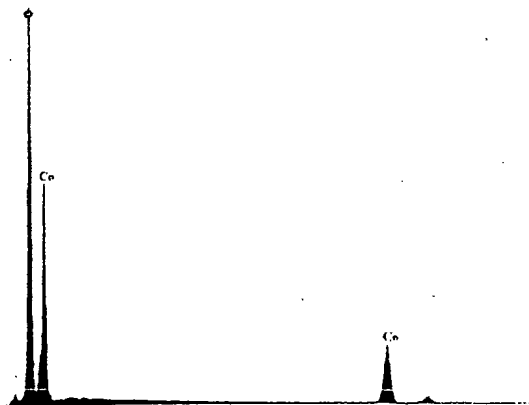
20 【図4】実施例1で作製した改変コバルト酸リチウム粒子のエネルギー散逸スペクトルを示した図である。

【図5】充放電サイクル数に対して、放電容量をプロットした図である。ここで(a)は改変コバルト酸リチウム- $\text{B}_2\text{O}_3$ を正極に用いたリチウムイオン電池を示し、(b)は改変コバルト酸リチウム- $\text{ZrO}_2$ を正極に用いたリチウムイオン電池を示し、(c)は市販のコバルト酸リチウムを正極に用いたリチウムイオン電池を示し、(d)は比較例1で調製された非改変コバルト酸リチウムを正極に用いたリチウムイオン電池を示している。

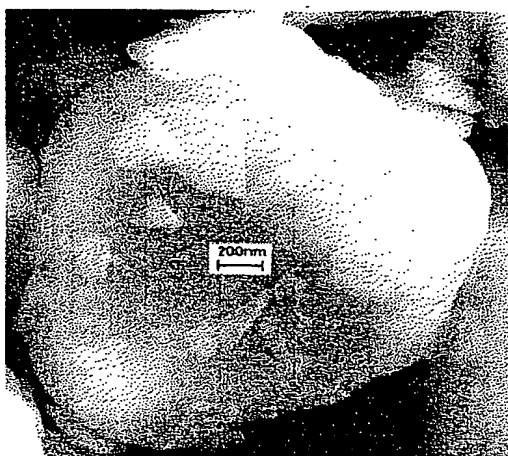
【図1】



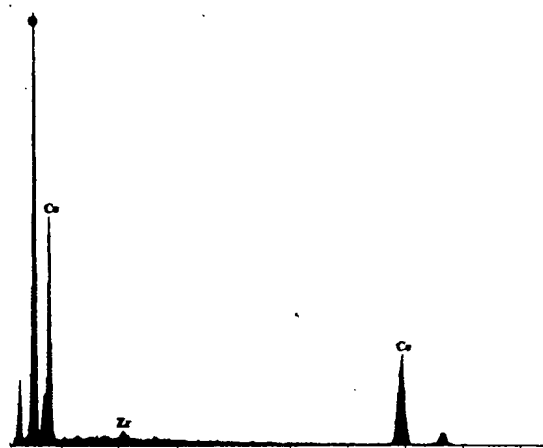
【図2】



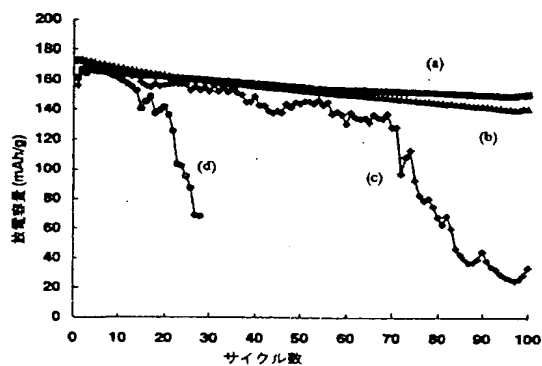
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72) 発明者 李 日 ▲き▼

台湾新竹縣竹東鎮中興路四段195號64▲かん▼

(72) 発明者 林 俊 仁

台湾新竹縣竹東鎮中興路四段195號64▲かん▼

(72) 発明者 許 哲 源

台湾新竹縣竹東鎮中興路四段195號64▲かん▼

Fターム(参考) 4G048 AA04 AA05 AB04 AC06 AD03 AE05

5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL06 AL12 AM03 AM05 AM07 CJ02 CJ13

DJ16 HJ01 HJ02 HJ14

5H050 AA07 AA08 BA17 CA08 CB07 CB12 GA02 GA23 HA01 HA02

HA14 HA20